

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

21 DEC 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005386 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 3/06,
C08L 21/00, C08K 9/0820, 67271 Kleinkarlbach (DE). STERZEL, Hans-Josef
[DE/DE]; Wasgauring 3, 67125 Dannstadt-Schauernheim
(DE). ALBERT, Bernhard [DE/DE]; Neuburgerstr.8,
67157 Wachenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006894

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2003 (30.06.2003)(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 801.2 8. Juli 2002 (08.07.2002) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TIDOW, Jörn
[DE/DE]; Bahnhofanlage 12, 68723 Schwetzingen (DE).
SCHOLZ, Herbert [DE/DE]; Im Finkenschlag 16,
67434 Neustadt (DE). NIMTZ, Fritz [DE/DE]; Breslauer
Str.19, 69181 Leimen (DE). STANG, Michael [DE/DE];
Mühlaustr. 4, 67069 Ludwigshafen (DE). DANNER,
Thomas [DE/DE]; Ostring 112, 67069 Ludwigshafen
(DE). PARG, Adolf [DE/DE]; Paray-Le-Monial-Str.8,
67098 Bad Dürkheim (DE). FÖRSTER, Rolf [DE/DE];
Wilhelm-Leuschner-Str.7, 67433 Neustadt/Wstr. (DE).
SCHNEIDER, Karl-Heinrich [DE/DE]; Am Kelleracker(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR VULCANIZING CAOUTCHOUC OR LATEX BY APPLYING A MIXTURE OF SULFUR AND A
COMPLEXING AGENT(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VULKANISIERUNG VON KAUSCHUK ODER LATEX DURCH APPLIKATION EI-
NER MISCHUNG AUS SCHWEFEL UND KOMPLEXBILDNER(57) Abstract: The invention relates to a method for vulcanizing caoutchouc or latex by adding a mixture M which contains a
component a) from a1) 20 to 96 % by weight of sulfur, a2) 4 to 80 % by weight of a complexing agent, and optionally other additives
b) to caoutchouc or latex and then vulcanizing the mixture. The inventive method is characterized in that the average particle size of
the primary particles of component a) ranges from 0.05 to 20 µm.(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine
Komponente a) aus a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel, a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners und gegebenenfalls weitere Zusatz-
stoffe b) zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere
Teilchengröße der Primärteilchen der Komponente a) im Bereich von 0,05 bis 20 µm liegt.

WO 2004/005386 A1

Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Applikation einer Mischung aus Schwefel und Komplexbildner

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel, a2) 4
10 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b); sowie die Verwendung einer Mischung M zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex sowie vulkanisierter Kautschuk oder Latex erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

15 Die Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex mit elementarem Schwefel ist bekannt (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 639 bis 640 und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 9, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin
20 1957, Seite 352.).

Bei der Vulkanisierung von Kautschuk wird üblicherweise feinkörniger, auch mit Dispergatoren (z.B. Öle) behandelter Schwefel an sich oder Schwefelpaste eingesetzt, wobei jeweils die Primär-
25 teilchengröße bei ca. 45 μm liegt.

Bei der Vulkanisierung von Latex wird üblicherweise eine schwefelhaltige Dispersion verwendet, welche durch Vermahlen von Schwefel mit einem Dispergiermittel (z.B. β -Naphthalinsulfonsäure-
30 Formaldehydkondensat) erhalten werden kann, wobei man eine Primärteilchengröße von ca. 45 μm erzielt.

Desweiteren kann für die Latexvulkanisierung mit Schwefel noch Kolloidschwefel verwendet werden, welcher eine Primärteilchen-
35 größe von ca. 10 μm hat.

Das an sich bekannte Vulkanisierverfahren des Kautschuks oder Latex läuft üblicherweise so ab, daß zuerst der Schwefel oder die schwefelhaltige Mischung durch Mahlen in die geeignete Teilchen-
40 größe übergeführt wird, dann, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen, wie Vulkanisationsbeschleuniger etc. (siehe Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 639 ff) dem zu vulkanisierenden Kautschuk oder Latex zugesetzt wird und dann die
45 Vulkanisierungsbedingungen, die ebenfalls bekannt sind, eingestellt werden, so daß die Vulkanisierung stattfindet.

2

Bei all diesen Verfahren ist eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels Voraussetzung für ein gutes Eigenschaftsbild des vulkanisierten Gummis.

- 5 Ein Nachteil der bekannten Schwefel-Zerkleinerungsverfahren des Standes der Technik ist jedoch, daß staubender Schwefel gehandhabt werden muß, oder daß Schwefelstaub als Bearbeitungsprodukt anfällt. Dies ist ein, vor allem unter dem Gesichtspunkt des Explosionsschutzes, kritischer Aspekt des Vulkanisierverfahrens.
- 10 Desweiteren können feinstpartikuläre Schwefelstäube in die Lunge eindringen und möglicherweise gesundheitliche Schäden verursachen, so daß es auch unter dem Gesichtspunkt des Gesundheitsschutzes wünschenswert ist nichtstaubenden Schwefel bereitzustellen.
- 15 Eine Möglichkeit zur Vermeidung des Schwefelstaubproblems beim Anwender ist die Verwendung von sogenanntem "polymergebundenen" Schwefel. Dieser hat jedoch den Nachteil, daß er nicht frei-fließend ist und sich dadurch schlecht in den Vulkanisierungsanlagen fördern läßt; weiterhin läßt sich „polymergebundener“ Schwefel
- 20 zur Vulkanisierung nur in Kautschukmischungen einsetzen, nicht in Latex, da er sich wegen seines polymeren Characters nicht in der wässrigen Latexmischung löst oder dispergiert.
- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein Vulkanisierverfahren für Kautschuk oder Latex zu entwickeln, in welchem der Vulkanisierschwefel so vorliegt, daß er homogen im Kautschuk oder Latex verteilt wird, wobei dieser Schwefel jedoch praktisch nicht staubt und somit, vor allem unter dem Gesichtspunkt des Explosionsschutzes, unkritisch zu handhaben ist.
- 30 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus
- 35 a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel,
- a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners
- 40 und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b) zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Komponente a) im Bereich von 0,05 bis 20 µm liegt; die Verwendung einer Mischung M - wie in den Ansprüchen 1 bis 6 definiert - als
- 45 Mittel zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex; sowie vulka-

nisierter Kautschuk oder Latex erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6 gefunden.

Die Natur des in der erfindungsgemäßen Mischung enthaltenen Schwefels ist nicht kritisch. Es kann jeglicher elementare Schwefel verwendet werden, der lang bekannt ist, ausgiebig beschrieben wurde und als kommerzielles Produkt gehandelt wird. Gut geeignet ist beispielsweise der aus Erdgasreinigungsanlagen erhältliche Schwefel.

10

Die Menge des Schwefels a1) in der erfindungsgemäßen Komponente a) liegt im Bereich von 20 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% und insbesondere 75 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a).

15

Als Komplexbildner a2) kommen nicht-polymere Komplexbildnerverbindungen, vorzugsweise jedoch polymere Komplexbildnerverbindungen in Frage. Der Komplexbildner a2) kann sowohl die reinen Komplexbildnerverbindungen als auch jegliche Mischungen der reinen Komplexbildnerverbindungen enthalten, wobei das Mischungsverhältnis nicht kritisch ist.

Als nicht-polymere Komplexbildnerverbindungen kommen in Frage EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), NTA (Nitrilotriessigsäure), EDDHA (Ethylendiamindi (ortho-hydroxyphenyl)essigsäure), DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure), HEDTA (Hydroxyethylendiamintriessigsäure), vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure und/oder Diethylentriaminpentaessigsäure.

30 Als polymere Komplexbildnerverbindungen kommen in Frage Polyacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze, Polymethacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymaleinsäure, hergestellt z.B. durch Verseifung von Polymaleinsäureanhydrid, insbesondere Na-Salze; Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, insbesondere Na-Salze, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat; Graft-copolymere aus Vinylpyrrolidon und C₂₀ α-Olefin; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Acrylsäure; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylacrylat; Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid(derivaten); Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid; Polyasparaginsäure und ihre Salze; Poly-p-vinylbenzolsulfonsäure und ihre Salze; Copolymere aus Ethylen und/oder Propylen und/oder Isobuten und (Meth)Acrylsäure; modifizierte Stärken; modifizierte Cellulosen, z.B. Carboxymethylcellulose; 45 Alginate; Ligninderivate wie Ligninsulfonate; Chitosane; modifi-

zierte Polysaccharide; Phenolsulfonsäure Formaldehydkondensate; Naphthalinsulfonsäure Formaldehydkondensate.

Vorzugsweise werden als polymere Komplexbildnerverbindungen a2) verwendet Ligninsulfonate; Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate, Polyacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymethacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymaleinsäure oder deren Salze, hergestellt z.B. durch Verseifung von Polymaleinsäureanhydrid, insbesondere Na-Salze; Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, insbesondere Na-Salze; Polyacrylate; Polyaspartate und andere Polyaminosäuren. Insbesondere werden als polymere Komplexbildnerverbindungen verwendet Ligninsulfonate und/oder β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate.

Ligninsulfonate sind bekannt und werden beispielsweise in Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1990, Seite 2511 definiert. Gut geeignete Ligninsulfonate sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise die Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalze der Ligninsulfonsäure. Bevorzugt werden die Natrium-, Kalium- oder Calciumsalze verwendet, ganz besonders bevorzugt die Natrium- und/oder Calciumsalze.

Selbstverständlich umfaßt der Begriff Ligninsulfonate auch Mischsalze verschiedener Ionen, wie Kalium-/Natriumligninsulfonat, Kalium-/Calciumligninsulfonat oder ähnliche, insbesondere Natrium-/Calciumligninsulfonat.

Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate sind ebenfalls bekannt und beispielsweise als Tamol®-Produkte der BASF Aktiengesellschaft im Handel.

Die Menge des Kationenkomplexbildners a2) in der erfindungsgemäßen Komponente a) liegt im Bereich von 4 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a).

Wird eine Mischung aus Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat als Komponente a2) verwendet, so liegt der Anteil des Ligninsulfonats in dieser Mischung üblicherweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensats in dieser Mischung komplementär im Bereich von 90 bis 10 Gew.-%.

Besonders gut geeignete erfindungsgemäße Komponenten a) sind solche aus 75 bis 85 Gew.-% Schwefel und 15 bis 25 Gew.-% Ligninsulfonat.

- 5 Beispiele für erfindungsgemäße Komponenten a) sind: 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 75 Gew.-% Schwefel + 25 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 75 Gew.-% Schwefel + 25 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat.
- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung M, bzw. der Komponente a) kann durch Mischen, Zerkleinern, Trocknen, beispielsweise Sprühtrocknen, erfolgen. Die Komponente a) wird bevorzugt mittels Sprühtrocknen erhalten.
- 25 In der Regel, vorzugsweise jedoch nach dem Sprühtrocknen, liegt die erfindungsgemäße Mischung M bzw. die Komponente a) rieselfähig in mikro-granulären Partikeln mit einer mittleren Teilchengröße - bestimmt mit der Siebanalysenmethode nach CIPAC MT 170 (CIPAC Handbook F - Page 420 - Dry Sieve Analysis of Waterdispersible Granules) im Bereich von 50 µm bis 4 mm, vorzugsweise im Bereich von 100 µm bis 2 mm vor, deren Primärteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 8 µm haben (bestimmt mit der Methode ISO 13320-1: 1999 (Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods)).

Die erfindungsgemäße Mischung M kann außer der Komponente a) weitere Zusatzstoffe b) enthalten.

40

- Als weitere Zusatzstoffe b) der Mischung M kommen die für die Schwefelvulkanisierung üblichen in Frage, zum Beispiel Vulkanisationsbeschleuniger oder -verzögerer, Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher etc; Näheres findet man in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auf-

lage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 539 ff.).

Die erfindungsgemäße Mischung M kann in den üblichen Anwendungs-
5 formen für Schwefel-Vulkanisiermischungen eingesetzt werden (vgl. das eingangs Gesagte). Üblicherweise wird die erfindungsgemäße Mischung M pur als rieselfähiges, freifließendes, antistatisches, wasserdispergierbares Mikrogranulat, in wässriger Dispersion oder auch als Paste eingesetzt, je nachdem ob fester Kautschuk oder
10 flüssiger Latex vulkanisiert werden soll.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Mischung M ist, daß sie, obwohl sie sehr kleine Primärteilchen enthält, bei der Zubereitung der Vulkanisiermischung oder bei deren Einsatz nicht staubt und sich
15 trotzdem homogen im zu vulkanisierenden Kautschuk oder Latex verteilt und vulkanisierten Gummi mit guten Eigenschaften liefert.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Mischung M ist, daß sie sich beispielsweise in Wasser sehr gut dispergieren (suspensionieren) läßt, das heißt, daß sich die erfindungsgemäße Mischung in überschaubaren Zeiträumen nicht in der wässrigen Dispersion (Suspension) absetzt und/oder, beispielsweise auf der Oberfläche separiert ("ausrahmt"). Ein gutes Maß für diese Dispergierbarkeit (Suspendierbarkeit) ist die sogenannte Schwebefähigkeit nach CI-
25 PAC MT 168 (CIPAC Handbook F - Page 427 - Determination of Suspension Stability of Waterdispersible Granules). Üblicherweise liegt die Schwebefähigkeit der wässrigen Dispersionen (Suspensionen) welche die erfindungsgemäße Mischung M enthalten bei 50 bis 100%, vorzugsweise bei 70 bis 100%.

30

Beispiele

Es wurde Naturkautschuk mit der erfindungsgemäßen Schwefelmischung und weiteren Additiven gemischt und dann vulkanisiert. Der
35 vulkanisierte Kautschuk wurde dann untersucht. Bei der Herstellung dieser Schwefel-/Kautschukmischung wurde beobachtet, daß die freifließende, staubfreie erfindungsgemäße Schwefelmischung sich wesentlich schneller in die Kautschukmischung einarbeiten läßt als konventionelle Schwefelagenzien.

40

Die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate dieser erfindungsgemäßen Mischung weisen gute Werte auf (siehe Tabelle).

Die geringe Staubeigenschaft der erfindungsgemäßen Schwefelmischung wurde mit der Dust-View Methode der Firma Pallas, Karlsruhe gemessen; es ergaben sich für die erfindungsgemäße Mischung

Werte von ca. 7, im Vergleich lieferte ein handelsüblicher Kolloidschwefel im selben Test einen Wert von 97.

Tabelle H 294

5	<u>Prüfmischung:</u>		[phr] ¹⁾
	NR CV 40 (Natural Rubber)		100
	Stearinsäure		1
	Alterungsschutzmittel IPPD		0,75
10	Alterungsschutzmittel SDPA		1
	Ruß N 330		50
	Zinkoxid		8
15	Schwefel, gemahlen		-
	gecoateter Mahlschwefel (95 %)		-
	unlöslicher Schwefel (80 %)		-
	Polymergebundener Schwefel (80 %)		-
20	Erfindungsgemäße Schwefelmischung (95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% β-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd- kondensat)		3,4
	CBS (Vulkanisationsbeschleuniger)		0,65
25	<u>Prüfungen:</u>		
	Mooney 100°	ML1'+4'	62,9
	t5 100°C	min.	> 60
	Rheometer 150°C	t90 min.	8,2
30			
	Vulkanisation: 15 Minuten 150°C; Heißluftalterung: 72 Stunden 100°C		
	Shore A	ungealtert	71
		gealtert	77
35			
	Zugfestigkeit		
	ungealtert	Fmax N/mm ²	20,97
	gealtert	Fmax N/mm ²	9,02
40			
	Bruchdehnung		
	ungealtert	%	415,9
	gealtert	%	152,8

45 1) parts per hundred rubber

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch
5 Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus

a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel,

a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners
10 und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b)

zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der
Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere
15 Teilchengröße der Primärteilchen der Komponente a) im Bereich
von 0,05 bis 20 μm liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Komplexbildner a2) eine polymere Komplexbildnerverbindung
20 enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der polymere Komplexbildner a2) ein Ligninsulfonat,
ein β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat oder eine
25 Mischung aus Ligninsulfonat und β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß der polymere Komplexbildner a2) ein Alkalimetall-
30 und/oder Erdalkalimetallligninsulfonat ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischung M rieselfähig ist, mit einer mittleren
Teilchengröße von 50 μm bis 4 mm.
35
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischung M eine flüssige Dispersion ist.
7. Verwendung einer Mischung M - wie in den Ansprüchen 1 bis 6
40 definiert - als Mittel zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex.
8. Vulkanisierter Kautschuk oder Latex erhältlich durch das Ver-
fahren gemäß Anspruch 1 bis 6.
45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP03/06894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K3/06 C08L21/00 C08K9/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 826 161 A (WALDHOF ZELLSTOFF FAB) 31 December 1959 (1959-12-31) example 1 claims 1,2 ---	1-8
X	GB 1 396 757 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 4 June 1975 (1975-06-04) examples claim 1 ---	1-8
A	DD 286 343 A (BUNA CHEM WERKE VEB) 24 January 1991 (1991-01-24) the whole document ---	1-8
A	US 3 012 985 A (DOONAN JAMES R ET AL) 12 December 1961 (1961-12-12) column 2, line 64 -column 3, line 3 -----	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">23 September 2003</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30/09/2003</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Russell, G</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT 03/06894

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 826161	A	31-12-1959	NONE	
GB 1396757	A	04-06-1975	DE 2150872 A1 BE 790003 A1 CS 175439 B2 DK 131300 B ES 407472 A1 FR 2156638 A1 IT 966280 B	26-04-1973 01-02-1973 31-05-1977 23-06-1975 01-11-1975 01-06-1973 11-02-1974
DD 286343	A	24-01-1991	DD 286343 A5	24-01-1991
US 3012985	A	12-12-1961	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PC 03/06894

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/06 C08L21/00 C08K9/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 826 161 A (WALDHOF ZELLSTOFF FAB) 31. Dezember 1959 (1959-12-31) Beispiel 1 Ansprüche 1,2 ---	1-8
X	GB 1 396 757 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 4. Juni 1975 (1975-06-04) Beispiele Anspruch 1 ---	1-8
A	DD 286 343 A (BUNA CHEM WERKE VEB) 24. Januar 1991 (1991-01-24) das ganze Dokument ---	1-8
A	US 3 012 985 A (DOONAN JAMES R ET AL) 12. Dezember 1961 (1961-12-12) Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 3 -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 2003

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

PCT/ 3/06894

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 826161	A	31-12-1959	KEINE	
GB 1396757	A	04-06-1975	DE 2150872 A1	26-04-1973
			BE 790003 A1	01-02-1973
			CS 175439 B2	31-05-1977
			DK 131300 B	23-06-1975
			ES 407472 A1	01-11-1975
			FR 2156638 A1	01-06-1973
			IT 966280 B	11-02-1974
DD 286343	A	24-01-1991	DD 286343 A5	24-01-1991
US 3012985	A	12-12-1961	KEINE	